

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年2月22日 (22.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/12352 A1

(51) 国際特許分類7: B09B 3/00, B09C 1/08, A62D 3/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05236

(22) 国際出願日: 2000年8月3日 (03.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/226625 1999年8月10日 (10.08.1999) JP
特願平11/226626 1999年8月10日 (10.08.1999) JP
特願平11/226627 1999年8月10日 (10.08.1999) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 増田誠一 (MASUDA, Seiichi) [JP/JP]; 〒659-0015 兵庫県芦屋市楠町14番20-614号 Hyogo (JP). 真目 薫 (SHIMMEE, Kaoru)

(74) 代理人: 穂上照忠, 外 (HONOU, Terutada et al.); 〒660-0892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目17番23号 住友生命尼崎ビル 穂上特許事務所 Hyogo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD FOR TREATING HAZARDOUS MATERIAL

(54) 発明の名称: 有害物質の処理方法

(57) Abstract: A method for treating a material contaminated with a hazardous substance which comprises drying the material to be treated, admixing the dried material with at least one of calcium oxide and a material containing calcium oxide, and subjecting the resultant mixture to a mechanochemical treatment. A product formed by the above treatment can be solidified by a process comprising admixing the product with an inorganic powder capable of forming a hydrate, and the resultant solid product can be used as a material in civil engineering work, construction or the like. The method can be employed for treating the incineration ash, fly ash from a dust collector, collected dust, or soil which is contaminated with dioxins, and the soil contaminated with polychlorinated biphenyl.

(57) 要約:

有害物質に汚染された物質の処理方法である。ダイオキシン類に汚染された焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤、あるいはポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤等の有害物質に汚染された物質を乾燥し、その後、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方と混合し、メカノケミカル処理する。処理された物質に水和物を生成する無機粉末を混合すれば固化できるので、固化物を土木建材用等にも使用することが可能である。

WO 01/12352 A1



添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

有害物質の処理方法

5 技術分野

本発明は、人体に対して有害な有機塩素系有害物に汚染された物質の処理方法に関する。詳しくは、本発明は、ダイオキシン類に汚染された焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤等、あるいはポリ塩化ビフェニル（P C B）に汚染された土壤や、廃棄のために保管されているポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の処理方法に関する。

背景技術

ダイオキシン類は、ゴミ焼却施設で、特に塩素を含有する廃プラスチック等の比較的低温での処理の際発生する毒性の極めて強い物質で、それによる汚染の広がりは、現在、社会問題となっている。

そのため、連続高温燃焼の実施による発生の抑制やバグフィルター等の集塵方法の改善が行われている。しかし、ダイオキシン類の発生そのものを抑えることはできず、焼却灰や集塵ダスト中にはダイオキシン類が含まれている。従って、焼却灰や集塵ダスト中のダイオキシン類の処理が必要とされているが、高温プラズマを用いた処理が試験的に試みられているにすぎず、新しい簡便な処理方法の開発が望まれているのが現状である。

また、ポリ塩化ビフェニルは水に不溶であるが有機溶媒とは相互に溶解し、難燃性ないしは不燃性で、化学的に非常に安定である。さらに、電気的絶縁性に優れ、蒸気圧も低いなど優れた性質を持っている。そのため、ポリ塩化ビフェニルはトランスやコンデンサーに用いられる絶縁油をはじめとして多方面で利用されていた。

しかし、ポリ塩化ビフェニルは野生生物や人体に対する毒性が極めて強く、1960年代の中頃から、それによる汚染の広がりが問題となり、1971年に生産、販売が禁止され、回収および保管が義務づけられた。従って、ポリ塩化ビフェニルは、廃棄することはもちろん、運搬することもできず、保管されているのが現状である。

なお、ポリ塩化ビフェニルの処理のための方策としては、熱プラズマを用いた超高温分解処理や高温高圧容器を用いた超臨界水による分解処理が試験的に試みられている程度である。

このような実状にあるなかで、特表平8-504665号公報に、ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニル等の有毒物質をメカノケミカル処理して無毒な最終生成物を得ることができるという記載が見られる。しかし、ダイオキシン類の存在状態やそれをメカノケミカル処理する条件についての具体的な記載は見られない。

ダイオキシン類は、前掲の公報（特表平8-504665号公報）に記載されている他の有毒物質とは異なり、純物質として、または高濃度で存在することはない。濃度の高い場合でも、1 ppm未満のng/g（ 10^{-9} g/g）の単位で表される程度の極めて低い濃度で、焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤等の中に混入している。このような状態にあるダイオキシン類を処理することは極めて困難である。

また、同公報では、純物質としてのポリ塩化ビフェニルが処理の対象とされており、12時間という長時間のメカノケミカル処理で、ポリ塩化ビフェニルの分解後の濃度は数ppmであったという記載が見られる。

しかし、現実に存在するポリ塩化ビフェニルは、例えば、ポリ塩化ビフェニルを含む絶縁油を廃棄するために保管している容器から漏れて土壤等にしみ込んだ状態で存在している。前掲の公報には、このような有害物質中のポリ塩化ビフェニルの濃度を、現在、環境基準として定めら

れている 1 ppm まで短時間で低減する実用的な条件については何ら記載されていない。

以上述べたように、現実に存在するダイオキシン類に汚染された物質、あるいは、ポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤やポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の処理についての具体的な方法は確立されていない。
5

本発明の課題は、このような、現実に存在するダイオキシン類に汚染された焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤等、あるいはポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤やポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の処理方法を提供することにある。
10

発明の開示

本発明者らは、ダイオキシン類に汚染された物質、ポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤等をメカノケミカル処理するに際し、それらの有害物質中に含まれる水分が処理に伴い生じる反応に多大な影響を与えることを知見した。
15

本発明は、現実に存在する極めて低い濃度のダイオキシン類に汚染された焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤等、あるいはポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤やポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等を処理する対象とし、かつ、処理に際して、前記の有害物質中に存在する水分の影響を極力排除することを特徴としている。
20

本発明の要旨は、下記のとおりである。

下記の工程による有害物質に汚染された物質（被処理物）の処理方法

。

- 25 (1) 被処理物を乾燥する
- (2) 乾燥後の上記物質に酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方を混合する

(3) 上記の混合物をメカノケミカル処理する

上記の処理方法において、有害物質がダイオキシン類またはポリ塩化ビフェニルであれば、処理を効果的に行うことができる。

被処理物、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一つをあらかじめ粉碎すれば、メカノケミカル処理を効率よく行うことができる。

酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方を混合する際に、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素のうちの少なくとも一方を含有する物質を混合すれば、それが粉碎助剤として働き、メカノケミカル処理の効率を高めることができる。

上記の処理方法において、工程(3)のメカノケミカル処理の前、または処理の後、または処理の前後に水和物を生成する無機粉末を混合してもよい。または、その後さらに水を加えて混合物を固化してもよい。

被処理物が、ポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の液状物質の場合は、これに、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方とともに、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素のうちの少なくとも一方を含有する物質を混合した後、その混合物をメカノケミカル処理すればよい。

20 図面の簡単な説明

第1図は、メカノケミカル処理による焼却灰中のダイオキシン類の低減効果を示す図である。

第2図は、メカノケミカル処理による汚染土壤中のダイオキシン類の低減効果を示す図である。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明は次の工程による有害物質に汚染された物質（被処理物）の処

理方法である。

- (1) 被処理物を乾燥する
- (2) 乾燥後の上記物質に酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方を混合する
- 5 (3) 上記の混合物をメカノケミカル処理する

ここで、「有害物質」とは、有機塩素系有害物をいう。なお、「有機塩素系有害物」とは、ダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾパラジオキシンの他、ポリ塩化ジベンゾフラン、コプラナP C B等を指す）、ポリ塩化ビフェニル（P C B）、D D T等、塩素を置換基として有し、人体に10 対して強い毒性を示す有機化合物をいう。

また、「有害物質に汚染された物質」とは、前記の有機塩素系有害物に汚染された物質であって、具体的には、ダイオキシン類に汚染された焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤等、あるいはポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤や、ポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の液状の15 ポリ塩化ビフェニル汚染物質をいう。なお、この有害物質に汚染された物質を、上記のように「被処理物」ともいう。

「酸化カルシウムを含有する物質」とは、酸化カルシウムを主要成分として含有する物質をいう。鉄鋼生産で発生する高炉スラグ（徐冷スラグ、水碎スラグのいずれでも可）、転炉スラグ、取鍋残留スラグ、電気20 炉スラグ、二次精錬スラグ、取鍋精錬スラグ等の鉄鋼スラグが一例としてあげられる。

また、「メカノケミカル処理」とは、例えばボールミル等の衝撃粉碎装置で機械的エネルギーを加えつつ処理対象物を混合粉碎する処理である。ボールの落下に伴う衝撃力による粉碎の過程で処理対象物は物理的に引きちぎられ、活性の高い分子面ができる。そのため、メカノケミカル処理を行うことによって、常温では起こり得ない反応（メカノケミカル反応）を進行させることができる。

本発明の処理方法によって有害物質に汚染された物質（被処理物）を処理することができるは、以下の事実に基づいている。すなわち、化学的に安定な有機塩素化合物であるダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルに酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方を混合し、メカノケミカル処理を施すことによって、ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルを構成する元素間の結合のうち比較的結合力が弱い炭素と塩素とが切り離され、離脱した塩素と酸化カルシウムとが反応して安定な塩化カルシウムが生成する。なお、この一連の処理を、以下、「無害化処理」ともいう。

以下、本発明の有害物質に汚染された物質（被処理物）の処理方法を前記の工程順に説明する。

工程(1) 被処理物の乾燥工程

乾燥工程を必須の要件とするのは、上記の被処理物の無害化処理に対し、水分が著しい悪影響を及ぼすからである。これは、本発明者らが見いだした事実で、例えばダイオキシン類に汚染された焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壌等をメカノケミカル処理する際に、これらの被処理物に含まれる水分が、場合によっては処理の際に生じる反応を停止させたり、より一層有害な物質（例えば、八塩化ジベンゾパラジオキシン、さらには、四塩化ジベンゾパラジオキシン）を生成したりする。

現実に存在するダイオキシン類に汚染された焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壌等のうち、焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト等は、通常、発塵防止のため水が散布される。また、土壌においても、通常数十%の水分が含まれている。従って、これらダイオキシン類に汚染された物質に直接メカノケミカル処理を施そうとすると、常に水分が悪影響を及ぼすこととなる。

また、ポリ塩化ビフェニルが染み込んだ土壌においては、通常、数十%の水分が含まれており、メカノケミカル処理するに際して常に水分が

悪影響を及ぼす。また、ポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等は、長期間にわたる保管の際、密閉が不十分で、吸湿している場合があり、そのときは水分が処理に対して悪影響を及ぼすことになる。すなわち、これらに含まれる水分が、場合によっては処理の際に生じる反応を停止させたり、より一層有害な物質（六塩化ビフェニル、さらには、七塩化ビフェニル）を生成したりする。

上述した理由によって、メカノケミカル処理に先立ち、あらかじめ被処理物を乾燥して、水分を除去するのである。

水分の作用（悪影響）の一つは、水分が、混合された酸化カルシウムを水酸化カルシウムに変化させ、メカノケミカル処理によりダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルから離脱した塩素の吸収を悪化させる作用である。他の一つは、水分が酸化カルシウムに作用して被処理物（すなわち、ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルに汚染された物質）の造粒現象を起こさせ、粉碎時の衝撃エネルギーを緩和して粉碎効果を低下させる作用である。

これらの作用が出現する条件は、被処理物と、酸化カルシウム、または酸化カルシウムを含有する物質、またはそれらの両方との混合割合、酸化カルシウム含有物質中の酸化カルシウム含有量、被処理物の粒度、表面性状等の関係で決定される。従って、影響が無視できる水分含有量の上限を一義的に定めることはできない。

被処理物中の水分含有量の目安は、被処理物がダイオキシン類に汚染された物質の場合、混合された酸化カルシウムの質量（CaOに換算した質量）に対して30質量%以下（以下、「%」は「質量%」を意味する）とするのが望ましい。より望ましくは20%以下であり、15%以下にすれば、より一層望ましい。なお、酸化カルシウムの混合量は、後に述べるように、被処理物と酸化カルシウムや酸化カルシウムを含有する物質の合計量に対して、CaO換算で少なくとも30%であることが

望ましい。従って、混合する酸化カルシウムや酸化カルシウムを含有する物質の水分も少ない方が望ましい。

また、被処理物がポリ塩化ビフェニルに汚染された物質、例えば土壌等の場合は、水分含有量の目安は、混合された酸化カルシウムの質量 (5 CaO に換算した質量) に対して 10 % 以下とするのが望ましい。より望ましくは 5 % 以下であり、1 % 以下にすれば、より一層望ましい。ダイオキシン類に汚染された物質の場合と同様、混合する酸化カルシウムや酸化カルシウムを含有する物質の水分も少ない方が望ましい。なお、被処理物がポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の液状の物質の場合 (10) については後述する。

乾燥方法は、特に限定されない。加熱乾燥、真空乾燥、天日乾燥、あるいはそれらの乾燥方法を組み合わせた方法等のいずれを用いてもよい。

上記の工程(1) の乾燥に代えて、次に述べるように、被処理物中の有機塩素系有害物を有機溶媒で抽出し、抽出後の液から有機溶媒を揮発除去することにより水分を除去する方法を用いてもよい。これによって、土壌等をはじめとする比較的低濃度の汚染を受けた物質を処理の対象とする場合、処理効率を高めることができる。

この溶媒抽出による水分除去方法では、まず、被処理物中の有機塩素系有害物を有機溶媒で抽出する。

抽出に用いる有機溶媒は、有機塩素系有害物を抽出できるものであれば特に限定されないが、抽出後の液からの有機溶媒の除去のし易さ等を考慮すると、低沸点で、一般的に用いられているものが好ましい。例えば、トルエン、キシレン、アセトン、クロロベンゼン、0-ジクロロベンゼン、クロロホルム等が好ましく、特に、ダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル、DDT 等を処理の対象とする場合は、ベンゼン環を有する溶媒または置換基として塩素を有する溶媒が抽出効率が高く、好ましい。

抽出に使用する有機溶媒の量は、被処理物の容量の3倍程度が望ましい。

抽出操作は、攪拌機能を持つ容器内で行うのがよい。ソクスレー抽出器またはこれに類似した構造を有する抽出装置を用い、溶媒の揮発-液化を繰り返して、有害物の抽出と濃縮を繰り返し行うのが、抽出効率が向上するので好ましい。

有機溶媒による抽出工程では、処理対象の有機塩素系有害物以外の有機物も有機溶媒中に混入し、また、水分も有機溶媒に懸濁した状態で混入してくる。従って、この段階で抽出後の液を一旦濾過するのが望ましい。

その後、抽出後の液から有機溶媒を揮発除去する。

溶媒が除去された後の残渣には、他の有機物や水分も含まれており、半液体状、あるいはペースト状となっている。従って、これらを除去しておくのが望ましい。

除去方法は特に限定されないが、110℃程度での加熱が最も簡便で、一般的である。なお、ダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル、DDT等は蒸気圧が低いため蒸発することはない。

その後、残渣に、酸化カルシウム、または酸化カルシウムを含有する物質、またはそれらの両方を混合し、メカノケミカル処理を行う。

この溶媒抽出による水分除去方法で、有機塩素系有害物を有機溶媒で抽出した後、抽出後の液に酸化アルミニウムおよび二酸化珪素のうちの少なくとも一方を含有する物質を混合し、その後有機溶媒を揮発除去してもよい。これによって、前記有害物を酸化アルミニウムや二酸化珪素を含有する物質に付着させた状態で取り出すことができ、その取扱いが容易になる。また、これらの酸化アルミニウムや二酸化珪素を含有する物質が粉碎効果を高めて反応を促進するので、処理効率も向上する。

また、有機塩素系有害物を有機溶媒で抽出した後、酸化カルシウム、

または酸化カルシウムを含有する物質、またはそれらの両方を混合し、その後有機溶媒を揮発除去する方法を用いてもよい。有害物を酸化カルシウムや酸化カルシウムを含有する物質に付着させた状態で取り出すことができるので、その取扱いが容易になるとともに、酸化カルシウムや

5 酸化カルシウムを含有する物質と被処理物との分散混合が促進され、処理効率も向上する。

工程(2) 酸化カルシウム混合工程

乾燥後の被処理物に酸化カルシウムを混合するのは、酸化カルシウムを次の工程のメカノケミカル処理により有機塩素系有害物から離脱した

10 塩素と反応させて、塩素を安定な塩化カルシウムにするためである。

酸化カルシウムの混合量が多いほど、また、酸化カルシウム含有物質を混合する場合は、それに含まれる酸化カルシウムの量が多いほど、被処理物中のダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルの濃度を短時間で低下させることができる。

15 酸化カルシウムの混合量は、被処理物がダイオキシン類に汚染された物質である場合を例にとると、被処理物と酸化カルシウムや酸化カルシウムを含有する物質の合計質量に対して、CaO換算で少なくとも30%とするのが好ましい。被処理物とほぼ同質量とするのがより好ましく、それによって効率的な処理が可能となる。なお、処理後は、被処理物

20 中のダイオキシン類から除かれた塩素は安定な塩化カルシウムとなってるので、これをそのまま投棄しても害はない。

被処理物がポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤等である場合は、酸化カルシウムの混合量が、酸化カルシウムの反応当量の2倍以上になるように酸化カルシウム、または酸化カルシウムを含有する物質、または

25 それらの両方を混合するのが好ましい。それにより、効率的な処理が可能となる。なお、「酸化カルシウムの反応等量」とは、ポリ塩化ビフェニルから離脱した塩素と酸化カルシウムとが反応して安定な塩化カルシ

ウムを生成する際の反応式から求められる酸化カルシウムのモル数である。

酸化カルシウムの混合量が上記反応当量に等しい場合でもポリ塩化ビフェニルからの塩素の除去は可能であるが、除去率が70～80%に止まる。酸化カルシウム混合量が上記反応当量の約2倍であれば90%の除去率が得られる。99%以上の除去率を得るには、酸化カルシウム混合量は反応当量の3～5倍とするのがよい。なお、処理後は、被処理物中のポリ塩化ビフェニルから除かれた塩素は安定な塩化カルシウムとなっているので、これをそのまま投棄しても害はない。

前記の酸化カルシウムとしては、生石灰等を用いればよい。

酸化カルシウムを含有する物質としては前述の鉄鋼スラグを使用することができる。特に酸化アルミニウムや二酸化珪素を含むスラグが好ましい。後述するように、メカノケミカル反応が促進されるからである。

工程(3) メカノケミカル処理工程

この工程は、被処理物と酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方との混合物を処理対象物とし、これをボールミル等の衝撃粉碎装置で機械的エネルギーを加えつつ混合粉碎する工程である。これによってメカノケミカル反応が進行して被処理物中のダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルから塩素が離脱し、離脱した塩素と酸化カルシウムとが反応して安定な塩化カルシウムが生成する。すなわち、被処理物は無害化処理される。

粉碎処理時間は、使用する粉碎装置の構造に基づく粉碎衝撃力が大きいほど、ボールの個数が多いほど、ボールの単重が大きいほど、また、ボールに対する処理対象物の質量比率が小さいほど、短くなる。しかし、処理時間を短くするためにボールに対する処理対象物の比率を低下させると、全体としての処理効率を低下させることになる。従って、実際には、個々の粉碎装置と運転条件に応じて、被処理物毎にあらかじめ処

理時間とダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルの濃度変化の関係を求めておき、被処理物のそれぞれについて必要とされる最終濃度に応じて決定すればよい。

粉碎処理に使用できる粉碎機としては、ボールミル、遊星型ボールミル、アトライターミル、ロッドミル、ロールミル、クラッシャーミル等があげられる。この中でも、重力加速度の数倍以上の衝撃が与えられるタイプの粉碎機、例えば、遊星型ボールミルが好ましい。粉碎容器および粉碎用のボールの材質は、特に限定されることはないが、ステンレス鋼、クロム鋼、タンクステンカーバイト、メノウ等が望ましい。

上記本発明を実施するに際し、被処理物にあらかじめ粉碎処理（予備粉碎処理）を施しておけば、メカノケミカル反応を促進させることができる。特に、被処理物が土壌の場合、また、焼却灰であっても粒径の大きいものが含まれる場合は、予備粉碎処理を施すことによってメカノケミカル処理の効率を大幅に向上させることができる。この場合、粒径 5 mm 以下に予備粉碎しておくのが望ましい。粒径の大きいものが含まれると、単に処理時間が長くなるだけでなく、場合によっては反応が停止することもある。

また、混合する酸化カルシウムや酸化カルシウムを含有する物質も、被処理物に混合する前に粒径 5 mm 以下に予備粉碎するか、または篩分けで 5 mm を超えるものを除いておくのが望ましい。なお、この場合は、前述した水分の影響を考慮すると、予備粉碎した直後に被処理物に混合するのが望ましい。例えば、粒径 1 mm 以下まで予備粉碎したとしても、1 週間以上保管したものを使用すると、吸湿現象と表面の活性度の低下により反応速度は著しく低下するからである。

上記本発明において、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方を混合する際に、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素のうちの少なくとも一方を含有する物質を混合すれば、メ

カノケミカル反応を促進させることができる。酸化アルミニウムや二酸化珪素を含有する物質が粉碎助剤として働くからである。

酸化アルミニウム、二酸化珪素、またはそれらの両方を含有する物質としては、例えば、ボーキサイト、アルミナ煉瓦、珪砂、珪石煉瓦等が5あげられる。さらに、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化クロム、炭化珪素等も同様の反応促進効果を示すが、酸化アルミニウムや二酸化珪素の混合物、化合物の方が安価で、かつ無害である。

この酸化アルミニウムや二酸化珪素を含有する物質を混合する処理方法は、後述するように、被処理物がトランスやコンデンサーに用いられているポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の場合、特に好適に適用し得る方法である。被処理物がダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤等の場合は、土壤等に元々酸化アルミニウムや二酸化珪素が含まれているのに対し、ポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等にはそれらが含まれておらず、それらを混合することによる効果がより大15きいからである。

上記本発明の処理方法において、土壤等をはじめとする比較的低濃度の汚染を受けた物質を対象とする場合、処理効率を高めるために、次のような前処理を行うのが効果的である。すなわち、ダイオキシン類に汚染された物質を水で洗浄し、粗粒部と、水と微粒部からなる洗浄水とに20分離し、前記洗浄水から水分を除去する処理である。

この前処理を行うことによって、前記粗粒部、すなわち土壤の大部分を占める部分のダイオキシン類は洗い流される。

前記の、粗粒部と、微粒部を含む洗浄水とに分離する方法の一例をあげる。まず、水中に土壤を投入して攪拌し、懸濁液を作る。攪拌を停止すると粗粒子部分が沈殿し、上澄み部分に微粒子が懸濁した状態となるので、この上澄み液を分離する。攪拌停止後から上澄み液分離までの時間（静置時間）を調節することにより、分離する粒子径を変化させること

とができ、ダイオキシン類の分離効率はこの静置時間を調節することにより決定される。静置時間を同じに採っても、分離効率は土壤の発生場所毎に異なるので、この前処理を行うに際しては、それぞれの場所毎に必要な分離効率が得られる最適の静置時間をあらかじめ求めておくのが
5 よい。

洗浄に用いる水の量は、体積で、ダイオキシン類に汚染された土壤の2倍以上を目安とすればよい。

別の分離方法としては、例えば、篩い目の開き幅が0.1mm程度の篩い目をもつ振動篩に土壤を入れ、土壤の微粒子部分を水とともに洗い流す方法があげられる。この場合は、選択する篩い目の大きさによりダイオキシン類の分離効率が決定される。従って、先の例と同じく土壤の発生場所毎に必要な分離効率が得られる最適の篩い目をもつ篩を選択すればよい。
10

前記の水と微粒部からなる洗浄水（すなわち、微細なダストや土粒子の微粒子を含む懸濁液）に対しては、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方を混合し、メカノケミカル処理を行うのであるが、それに先立ち、微粒子を含む懸濁液から水分を除去する。
15

微粒子を含む懸濁液から水分を除くには、この懸濁液に、例えば高分子凝集剤のような凝集剤を投入して微粒子を凝集沈殿させるか、孔径が0.01μm程度の目の細かいフィルターを用いて分離すればよい。得られる凝集沈殿物またはフィルターで分離した泥土状のものを脱水する方法としては、一般的には泥土の脱水処理で用いられているスクリューデカンタやフィルタープレスによる脱水、ロールプレス脱水、高圧薄層脱水等が適用可能である。しかし、微粒子で構成された土は「シルトまたは粘土」と呼ばれる状態のものとなり、脱水時に固まるので、脱水後に乾燥し、粉碎する工程が必要となる。
20
25

推奨される方法は、微粒子を含む懸濁液の含水比を適正含水比に調整しておき、この懸濁液の流れに衝撃波を伴う熱風を吹き付けて水分を蒸発させる方法である。例えば、パルスジェットエンジンを備えた乾燥装置により実施することができる。また、スプレードライヤーや、媒体流動層方式のドライヤーを備えた乾燥装置により水分を蒸発させる方法を用いてもよい。

なお、水分を除去する前に、微粒子を含む懸濁液に酸化アルミニウムまたは二酸化珪素を含有する物質、またはそれらの両方を含有する物質を添加しておけば、メカノケミカル反応を促進させることができる。

上述した本発明の処理方法は、被処理物が比較的低濃度の有機塩素系有害物（ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニル等）に汚染された焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤等に主として適用し得る方法である。

この方法を、例えばポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油の処理に適用するため、前記絶縁油に単に酸化カルシウムや酸化カルシウムを含有する物質を混合してメカノケミカル処理を施そうとしても、機械的な衝撃力がポリ塩化ビフェニルに伝達されにくく、ポリ塩化ビフェニルからの塩素の離脱速度が非常に遅い。

このように、被処理物が廃棄のために保管されているポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の液状の物質の場合は、下記の工程による処理方法を用いればよい。なお、この場合の「ポリ塩化ビフェニルに汚染された物質」とは、ポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の液状の物質である。

- (1) ポリ塩化ビフェニルに汚染された物質に、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方とともに、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素のうちの少なくとも一方を含有する物質を混合する
- (2) 上記の混合物をメカノケミカル処理する

前記(1)の工程で、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素のうちの少なくとも一方を含有する物質を混合するのは、これらの物質がメカノケミカル処理の際に、粉碎助剤として働くからである。

この方法を実施するに際し、ポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の保管(密閉)状態がよければ、保管が長期間にわたっても吸湿することはないので、前述した水分の除去は必ずしも必須ではない。しかし、保管中の密閉が不十分で、吸湿している場合は、前述した水分の悪影響を受けないようにあらかじめ水分を除去するのが望ましい。その場合、無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸カルシウム等を脱水処理剤として用いればよい。

この液状のポリ塩化ビフェニル汚染物質を処理の対象とする場合も、混合する酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一つをあらかじめ粉碎すれば、メカノケミカル処理を効率よく行うことができる。また、酸化カルシウムや酸化カルシウムを含有する物質とともに混合する酸化アルミニウムや二酸化珪素を含有する物質も、あらかじめ粉碎するのが望ましい。

以上説明した本発明の処理方法を2～3の被処理物を例にとって具体的に述べる。

例えば、ダイオキシン類に汚染された焼却灰を処理する場合、まず、20 その焼却灰を110℃で約2時間乾燥し、その後常温まで冷却し、酸化カルシウムを混合して、遊星型ボールミル等で粉碎する。粉碎時間は2～3時間であるが、反応速度が遅く、数時間を超える場合もある。なお、酸化カルシウムは、あらかじめ粉碎した酸化カルシウムを用いるのが好ましい。

25 ポリ塩化ビフェニルに汚染された土壌を処理する場合も、上記と同様に、110℃で約2時間乾燥し、その後常温まで冷却し、あらかじめ粉碎した酸化カルシウムを混合して、遊星型ボールミル等で粉碎すればよ

い。粉碎時間は2～3時間であるが、反応速度が遅く、数時間を超える場合もある。

また、10年以上保管されたポリ塩化ビフェニルが混合されたトランスの絶縁油を処理する場合は、無水硫酸マグネシウムを添加して水分を5除去し、その後硫酸マグネシウムをろ過して取り除き、あらかじめ粉碎した酸化カルシウムと二酸化珪素を混合し、遊星型ボールミル等で粉碎する。この場合も粉碎時間は2～3時間であるが、反応速度が遅く、数時間を超える場合もある。

上記本発明の処理方法によれば、ダイオキシン類に汚染された焼却灰10、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤等、あるいはポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤や、保管中のポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等の処理が可能である。

また、鉄鋼スラグは酸化アルミニウムや二酸化珪素を含んでおり、メカノケミカル反応を促進する効果があるので、これを酸化カルシウムを15含有する物質として利用すれば、処理費用の削減に加え、処理時間の短縮も可能である。

上述した本発明の処理方法において、メカノケミカル処理の前、または処理の後、または処理の前後に水和物を生成する無機粉末を混合してもよい。

20 水和物を生成する無機粉末を混合することにより、前記被処理物を無害化処理すると同時に、高強度の水和物を生成する物質（これを、ここでは「無機粉末混合物」という）とすることができます。この無機粉末混合物は、既に無害なものとなっており、水を加えると固化するので、単に投棄するだけではなく、土質系の無機材料として土木建材用等に広く25有効利用できる可能性がある。

この発明の処理方法で混合する「水和物を生成する無機粉末」とは、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素、硫酸カルシウム等を

いう。これらのうちの 1 種以上を適宜混合する。すなわち、上記の処理により得られる物質に、水を加えて混合することによって水和物を生成するような組成になるように前記無機粉末を混合する。生成する水和物としては、 $3 \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ (エトリンガイト)、 $3 \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (モノサルフェイト水和物)、 $n \text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ (ケイ酸カルシウム水和物)、 $3 \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (アルミニン酸カルシウム水和物) 等があるが、これらの成分系が出現する組成になるように前記無機粉末を混合すればよい。

10 例えれば、被処理物にその処理に必要な酸化カルシウムを混合した場合、その混合量に見合った量の他の無機粉末 (酸化アルミニウム、二酸化珪素、硫酸カルシウム等) を配合すればよい。これによって、被処理物中の有機塩素系有害物の塩素が除去された、しかも水和物を生成し得る無機粉末混合物が得られる。配合割合は、どのような水和物を得ようと
15 するかによって異なるので、得られる無機粉末混合物の用途に応じて適宜定めればよい。

水和物を生成する無機粉末は、メカノケミカル処理の前、または処理の後、または処理の前後に混合する。処理前に混合すれば、メカノケミカル処理によって加えられる機械的エネルギーで酸化カルシウムおよび
20 水和物を生成する無機粉末の粒子が物理的に引きちぎられ、活性の高い分子面ができるので、水和等の反応が生じやすい活性化された状態になる。従って、得られる無機粉末混合物に水を加えると、メカノケミカル処理を施していない場合に比べて水和反応が著しく促進されるので、固化体の強度の向上効果が大きい。また、水和反応が促進される結果、アルカリの溶出が抑えられる。

水和物を生成する無機粉末をメカノケミカル処理後に混合する場合は、混合後に再度メカノケミカル処理を行うのが望ましい。

酸化カルシウムに加え、酸化アルミニウム、または二酸化珪素、またはそれらの両方を含有する物質を混合すれば、前述したように、反応が促進される。例えば、ボーキサイト、アルミナ煉瓦、珪砂、珪石煉瓦等を混合するのが望ましい。さらに、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化クロム、炭化珪素等も同様の反応促進効果を示す。

酸化カルシウムを含有する物質として、または水和物を生成する無機粉末として、またはそれら両方の特性を有するものとして前述した鉄鋼スラグを使用することができる。特に、酸化アルミニウムや二酸化珪素を含むスラグを用いる方が、メカノケミカル反応が促進されるので好ましい。ただし、高炉スラグを水和物を生成する無機粉末として用いる場合は、水硬性のある水碎スラグの方が好ましい。

上記酸化カルシウムを含有する物質に含まれる酸化アルミニウムや二酸化珪素の含有量が低い場合でも、ボーキサイト、アルミナ煉瓦、珪砂、珪石煉瓦等の酸化アルミニウムや二酸化珪素を含有する物質（粉末）を混合すると反応が促進される。

なお、上記の水和物を生成する無機粉末に加え、中和材および通気材のうちの少なくとも1種を混合してもよい。中和材（例えば、硫酸や、それを酸性土壌、無機粉末にあらかじめ含浸させたもの）を加えることにより、得られた無機粉末混合物に水を加えて固化したとき、固化体からのアルカリの溶出を少なくすることができる。また、通気材（例えば、多孔質のゼオライト等）を加えると透水性、通気性が改善されるので、得られた無機粉末混合物を植生緑化用に用いる場合等において好適であり、さらに用途の拡大も期待できる。

上記の水和物を生成する無機粉末を混合する本発明の処理方法において、被処理物（ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニルに汚染された物質）、およびメカノケミカル処理の前に混合される酸化カルシウムや、酸化カルシウムを含有する物質等に含まれる水分量は、前述したように、

極力少ない方がよい。従って、処理費用低減のために結晶水を含む無機粉末（例えば、排煙脱硫装置から排出される二水石膏等）を使用する場合は、メカノケミカル処理が終了した後添加するのがよい。なお、その際、前述したように、再度のメカノケミカル処理を1～2時間程度行うのが望ましい。

この水和物を生成する無機粉末を混合する処理方法によれば、ダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル、DDT等の有機塩素系有害物に汚染された物質を安価に、かつ短時間で処理し、しかも水和反応により固化させ得る無機粉末混合物とすることができます。

この水和物を生成する無機粉末を混合する処理方法で得られる無機粉末混合物に水を加え、この混合物を固化してもよい。固化物は無害なものとなっており、しかも高い強度を有しているので、単に投棄するだけではなく、以下に述べるような種々の用途に活用することが可能である。

具体的には、この無機粉末混合物を現地へ運搬した後、必要な水分を添加し、例えばセメントを用いた場合に通常用いられている方法と同様の方法で養生する。水分を添加する前にこの混合物を成形し、その後必要な水分を添加し、養生してもよい。これにより強度が発現する。

水分の添加量は、得られた無機粉末混合物中の水和物を生成する無機粉末の含有量、被処理物の種類等によって異なるが、少なすぎても強度は発現せず、多すぎても強度は下がる。水分の添加量が少なすぎる場合は水和反応が進行しない。多すぎる場合は、余分な水分が最終的には蒸発し、脱水するが、その余分な水分が存在していた部分が空孔となって残り、構造体としての強度が低下するからである。従って、使用の都度、適正な水分量をあらかじめ求めておくのがよい。

上記の無機粉末混合物に水を加えてこの混合物を固化する本発明の処理方法によれば、前記の無機粉末混合物を、土質系の無機材料として、

河川堤防の基盤材、川床改良材、路盤材等の他、ビル建設の基礎材、橋梁の基礎材、地下埋没物の沈下防止材等、より強度が必要とされる土木建材用等にも使用することが可能である。

さらに、この処理方法は、それにより得られる固化物が重金属の溶出
5 防止作用も備えているので、有機塩素系有害物に汚染された物質が重金属
を含んでいる場合でも適用することができる。

実施例 1

ダイオキシン類を含む焼却灰 100 g に酸化カルシウム 100 g を混合
し、遊星ボールミルで 2 ~ 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた
10 混合試料についてダイオキシン類の分析を行った。分析は、環境庁
大気保全局により作成された「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」
に規定される方法に準じて実施した。

なお、前記焼却灰に対しては、2 時間の天日乾燥処理、または 110
℃で 2 時間加熱後、デシケーター内で常温まで冷却する加熱乾燥処理を
15 施した。また、比較のため、乾燥処理を行わない場合についても同じ条件
でメカノケミカル処理を行い、ダイオキシン類の分析を実施した。

焼却灰の水分含有量（酸化カルシウムの質量に対する水分含有量）は
、乾燥処理を行う前は 48 % であり、天日乾燥処理後は約 25.5 %、
加熱乾燥処理後は約 7 % であった。

20 表 1 にそれぞれの乾燥処理条件下におけるダイオキシン濃度を示す。
ここに、ダイオキシン濃度 (p g - T E Q / g) とは、この例でいえば
、焼却灰 1 g に対するダイオキシン類の質量比で、前記ダイオキシン類
の質量として、分析されるそれぞれのダイオキシン類のピコグラム (p
g) で表した質量にそれぞれ定められている毒性係数を乗じたものの合
25 計として表した、すなわち毒性等量 (T E Q) に換算した質量を用いた
ものである。以下に述べる実施例においても同様である。

表 1

	ダイオキシン濃度 (pg-TEQ/g)			
	未処理	2 h 処理	3 h 処理	4 h 処理
天日乾燥	7220	1425	355	326
加熱乾燥	7310	728	86	21
無乾燥(比較例)	7210	2510	2030	1810

5

天日乾燥処理、加熱乾燥処理のいずれの場合においても、メカノケミカル処理を行うことによってダイオキシン濃度は低下した。特に、加熱乾燥処理によって十分に乾燥した場合は、ダイオキシン濃度の低下が顕著であった。これに対して、天日乾燥処理で水分が残留している場合は、メカノケミカル処理の初期にはダイオキシン濃度は低下したが、3時間を超えて処理を行っても、ダイオキシン濃度の低下は少なかった。ただし、さらに長時間、例えば6～8時間のメカノケミカル処理を行えば、ダイオキシン濃度は低下する可能性があると考えられる。

15 一方、乾燥処理を行わなかった場合は、反応速度に及ぼす水分の影響が大きく、ダイオキシン濃度の低下は乾燥処理を行った場合に比べて極めて少なかった。

実施例 2

ダイオキシン類を含む土壌100gに酸化カルシウム100gを混合20し、遊星ボールミルで2～4時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料について実施例1の場合と同じ方法でダイオキシン類の分析を実施した。

前記土壌中には粒径5mm以上の土の粒子が存在したので、土壌に対し、粒径1mm以下になるように予備粉碎処理を施し、予備粉碎処理を行わなかった場合と比較した。なお、予備粉碎処理の実施の有無に関係なく、土壌に対して、110℃で2時間加熱後、デシケーター内で常温まで冷却する加熱乾燥処理を施した。

土壤の水分含有量（酸化カルシウムの質量に対する水分含有量）は、乾燥処理を行う前は 5.1 %、乾燥処理後は 9 % であった。

表 2 にダイオキシン濃度 (pg-TEQ/g) を示す。

表 2

5

	ダイオキシン濃度 (pg-TEQ/g)			
	未処理	2 h 処理	3 h 処理	4 h 処理
未処理	2300	667	318	256
予備粉碎処理	2250	336	43	15

いずれの場合もダイオキシン濃度は低下したが、特に、予備粉碎処理 10 を行った場合、ダイオキシン濃度の低下は顕著であった。予備粉碎処理を行わなかった場合は、初期のダイオキシン濃度の低下も少なく、4 時間の処理でも 1/10 程度までしか低下しなかった。ただし、長時間、例えば 6 ~ 8 時間のメカノケミカル処理を行えば、予備粉碎を行っていない場合でもダイオキシン濃度は低下すると考えられる。

15 実施例 3

ダイオキシン類に汚染された焼却灰および土壤を対象として、大型遊星ボールミルを用いて実験を行った。

用いた遊星ボールミルは、内径 677 mm、内部高さ 677 mm のボットを 3 基有している。遊星ボールミルの公転半径は 850 mm とし、20 回転速度は、公転、自転とも毎分 70 回 (70 rpm) とした。ただし、公転方向と自転方向は反対方向とした。

実験では、乾燥処理を行って水分含有量（酸化カルシウムの質量に対する水分含有量）を 0.9 % まで低下させた焼却灰 8 kg に珪砂 6 kg と生石灰 5.6 kg を混合し、メカノケミカル処理を行った。また、別に 25 乾燥処理を行って水分含有量を 1.6 % まで低下させた汚染土壤 1.0 kg に生石灰 6.0 kg を混合し、メカノケミカル処理を行った。なお、大型実験であるため、生石灰の混合量は汚染物質量に対してそれぞれ 7

倍および 6 倍とした。

それぞれの処理時におけるダイオキシン類の低減状況を第 1 図および第 2 図に示す。なお、ダイオキシン類の分析は、実施例 1 の場合と同じ方法で行った。

5 図示した結果から明らかなように、ダイオキシン濃度は、焼却灰および土壤のいずれの場合も、処理時間の経過とともに急激に低下し、約 1 0 時間処理後、ほぼ 0 p g - T E Q / g となった。

実施例 4

10 ダイオキシン類を含む電気炉ダスト 1 0 0 g に、酸化カルシウム 1 0 0 g、高炉徐冷スラグ 2 4 4 g、転炉スラグ 2 3 8 g または取鍋残留スラグ 2 2 7 g を混合し、遊星ボールミルで 2 ~ 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料について実施例 1 の場合と同じ方法でダイオキシン類の分析を実施した。各スラグの混合量は、酸化カルシウムとして一定の混合量 (1 0 0 g) になるように設定した。

15 なお、いずれの場合も、電気炉ダストに対しては、1 1 0 ℃ で 2 時間加熱後、デシケーター内で常温まで冷却する加熱乾燥処理を施した。また、酸化カルシウムおよび各スラグは、粒径 1 mm 以下になるように予備粉碎処理を行った。

20 電気炉ダストの水分含有量（酸化カルシウムの質量に対する水分含有量）は、乾燥処理を行う前は 3 5 %、乾燥処理後は 1 3 % であった。

表 3 に各スラグの組成を、表 4 にダイオキシン濃度 (p g - T E Q / g) を示す。

表 3

	スラグの化学組成 (質量 %)											
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	T-Fe	S	P ₂ O ₅	F-CaO	MnO	C	F	
5	高炉スラグ [*]	41.1	31.3	14.2	5.2	0.3	1.17	0.0	0.44	0.2	0.77	0.2
	転炉スラグ [*]	42.2	11.2	2.1	7.3	15.1	0.10	2.3	4.35	3.7	1.27	0.2
	取鍋残留スラグ [*]	44.3	11.1	16.3	6.1	9.2	0.04	1.1	1.23	7.2	0.09	0.2

表 4

	ダイオキシン濃度 (pg-TEQ/g)				
	未処理	2 h 処理	3 h 処理	4 h 処理	
10	酸化カルシウム	8120	715	87	26
	高炉スラグ [*]	8220	428	62	11
	転炉スラグ [*]	8300	588	68	12
	取鍋残留スラグ [*]	8350	518	60	10

15 鉄鋼スラグ中には酸化アルミニウムや二酸化珪素が存在するため、酸化カルシウムを単独で添加した場合よりもメカノケミカル処理の進行が速かった。

実施例 5

20 ダイオキシン類を含む電気炉ダスト 100 g に、酸化カルシウム 100 g、酸化カルシウム 100 g + 酸化アルミニウム 50 g、または酸化カルシウム 100 g + 二酸化珪素 50 g を混合し、遊星ボールミルで 2 ~ 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料について実施例 1 の場合と同じ方法でダイオキシン類の分析を実施した。

25 なお、いずれの場合も、電気炉ダストに対しては、110 °C で 2 時間加熱後、デシケーター内で常温まで冷却する加熱乾燥処理を行った。また、酸化カルシウムおよび各スラグは、粒径 1 mm 以下になるように予備粉碎処理を行った。

電気炉ダストの水分含有量 (酸化カルシウムの質量に対する水分含有

量) は、乾燥処理を行う前は 41%、乾燥処理後は 16% であった。

表 5 にダイオキシン濃度 (pg-TEQ/g) を示す。

表 5

	ダイオキシン濃度 (pg-TEQ/g)				
	未処理	2 h 処理	3 h 処理	4 h 処理	
5	酸化カルシウム	6200	610	78	27
	酸化カルシウム +酸化アルミニウム	6320	380	58	12
	酸化カルシウム +二酸化珪素	6600	390	61	11

10 酸化カルシウムとともに酸化アルミニウムまたは二酸化珪素を混合した場合は、酸化カルシウムを単独で添加した場合よりもメカノケミカル処理の進行が速かった。

実施例 6

15 ポリ塩化ビフェニルに汚染されている土壌 100 g に酸化カルシウム 100 g を混合し、遊星ボールミルで 2 ~ 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料について、JIS K 0095 に規定された ECD-ガスクロマトグラフ法によりポリ塩化ビフェニルの分析を実施した。

20 前記の土壌に対しては、2 時間の天日乾燥処理、または 110°C で 2 時間加熱後、デシケーター内で常温まで冷却する加熱乾燥処理を施した。また、比較のため、乾燥処理を行わない場合についても同じ条件でメカノケミカル処理を行い、ポリ塩化ビフェニルの分析を実施した。なお、土壌および酸化カルシウムのいずれについても、あらかじめ予備粉碎処理を行って粒径 1 mm 以下とした。

25 土壌の水分含有量 (酸化カルシウムの質量に対する水分含有量) は、乾燥処理を行う前は 46% であり、天日乾燥処理後は約 25.5%、加熱乾燥処理後は約 1% であった。

表 6 にそれぞれの乾燥処理条件下におけるポリ塩化ビフェニル濃度 (ppm) を示す。

表 6

	ポリ塩化ビフェニル濃度 (ppm)			
	未処理	2 h 処理	3 h 処理	4 h 凄理
天日乾燥	3600	925	455	182
加熱乾燥	3600	72	5	0.7
無乾燥(比較例)	3580	1410	1210	1020

天日乾燥処理、加熱乾燥処理のいずれの場合においても、メカノケミカル処理を行うことによってポリ塩化ビフェニル濃度は低下した。特に、加熱乾燥処理によって十分に乾燥した場合は、土壤中の二酸化珪素などが反応促進剤の役割を果たすため反応が速く、ポリ塩化ビフェニル濃度の低下が顕著であった。

これに対して、天日乾燥処理で水分が残留している場合は加熱乾燥処理を行った場合に比べて反応が遅かったが、さらに長時間のメカノケミカル処理を行えばポリ塩化ビフェニル濃度は低下するものと考えられる。

一方、乾燥処理を行わなかった場合は、反応速度に及ぼす水分の影響が大きく、ポリ塩化ビフェニル濃度の低下は極めて少なかった。

加熱乾燥処理を施した場合で、2時間のメカノケミカル処理後の土壤について、「土壤汚染に係わる環境基準」に規定される溶出試験を行った。その結果、ポリ塩化ビフェニルは検出されず、土壤汚染に係わる環境基準 (< 0.0005 mg / リットル) を十分満たすものであった。

実施例 7

ポリ塩化ビフェニルを 50 % 混合したトランスの絶縁油 100 g に、酸化カルシウム 100 g、200 g または 300 g と、そのそれぞれに二酸化珪素 100 g を混合し、遊星ボールミルで 2 ~ 4 時間のメカノケ

ミカル処理を行い、得られた混合試料について実施例 6 の場合と同じ方法でポリ塩化ビフェニルの分析を実施した。また、比較のために、二酸化珪素を加えずに酸化カルシウム 200 g のみを混合し、上記と同様にメカノケミカル処理を行って得られた混合試料についてもポリ塩化ビフェニルの分析を実施した。

表 7 に各条件下におけるポリ塩化ビフェニル濃度 (ppm) を示す。

表 7

	反応当量比*	ポリ塩化ビフェニル濃度 (ppm)		
		2 h 処理	3 h 処理	4 h 凄理
10	酸化カルシウム 100g 二酸化珪素 100g	2.5	12500	10100
	酸化カルシウム 200g 二酸化珪素 100g	4.9	1230	215
	酸化カルシウム 300g 二酸化珪素 100g	7.4	350	46
	酸化カルシウム 200g	4.9	135000	56300
				25600

(注)反応当量比 : 塩化カルシウム生成の反応式から求められる酸化カルシウムのモル数(反応当量)に対する倍数

この結果から、被処理物がトランスの絶縁油のように液体の場合は、二酸化珪素の混合の影響が非常に大きいことがわかる。

実施例 8

20 ポリ塩化ビフェニルを 10 % 混合したトランスの絶縁油 100 g に、高炉徐冷スラグ、転炉スラグまたは取鍋残留スラグをそれぞれ 400 g 混合し、遊星ボールミルで 2 ~ 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料について実施例 6 の場合と同じ方法でポリ塩化ビフェニルの分析を実施した。

25 表 8 に各スラグの組成を、表 9 に各条件下におけるポリ塩化ビフェニル濃度 (ppm) を示す。

表 8

	スラグの化学組成 (質量 %)											
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	T-Fe	S	P ₂ O ₅	F-CaO	MnO	C	F	
5	高炉スラグ	41.1	31.3	14.2	5.2	0.3	1.17	0.0	0.44	0.2	0.77	0.2
	転炉スラグ	42.2	11.2	2.1	7.3	15.1	0.10	2.3	4.35	3.7	1.27	0.2
	取鍋残留スラグ	44.3	11.1	16.3	6.1	9.2	0.04	1.1	1.23	7.2	0.09	0.2

表 9

	ポリ塩化ビフェニル濃度 (ppm)				
	未処理	2 h 処理	3 h 処理	4 h 処理	
10	高炉スラグ	51200	268	9	0.8
	転炉スラグ	50800	316	13	0.9
	取鍋残留スラグ	49980	417	11	1.0

15

鉄鋼スラグ中に含まれる酸化アルミニウムや二酸化珪素が粉碎助剤として働くため、短時間で処理が可能であった。

実施例 9

ポリ塩化ビフェニルに汚染されている土壌 100 g に酸化カルシウム 20 100 g を混合し、遊星ボールミルで 2 ~ 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料について実施例 6 の場合と同じ方法でポリ塩化ビフェニルの分析を実施した。

その際、一部の土壌について粒径 5 mm 以下になるように予備粉碎処理を行い、予備粉碎処理を行わなかった場合と比較した。また、酸化カルシウムについては粒径 1 mm 以下になるように予備粉碎処理を行った

なお、土壌については、予備粉碎処理の実施の有無には関係なく、1

10 ℃で2時間加熱後、デシケーター内で常温まで冷却する加熱乾燥処理を行った。

土壤の水分含有量（酸化カルシウムの質量に対する水分含有量）は、乾燥処理を行う前は42%であり、乾燥処理後は約1%であった。

5 表10に各条件下におけるポリ塩化ビフェニル濃度（ppm）を示す。

表 10

	ポリ塩化ビフェニル濃度 (ppm)			
	未処理	2 h 処理	3 h 処理	4 h 凄理
未粉碎	6500	1025	655	175
予備粉碎	6700	72	5	0.7

この結果から明らかなように、予備粉碎処理の効果は極めて大きかった。

実施例10

15 ダイオキシンを含む焼却灰100gに酸化カルシウム100g、酸化アルミニウム30g、二酸化珪素30gを混合し、遊星ボールミルで4時間のメカノケミカル処理を行い、その後、二水石膏15gを添加し、さらに1時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料について実施例1の場合と同じ方法でダイオキシン類の分析を実施した。

20 なお、前記の焼却灰に対しては、110℃で2時間乾燥後、デシケーター内で常温まで冷却する加熱乾燥処理を行った。

ダイオキシンの濃度は、メカノケミカル処理前の焼却灰では、7300 pg-TEQ/gであり、処理後の混合試料では、13 pg-TEQ/gであった。

25 さらに、処理後の混合試料に水分含有量が55%になるように水を添加して固化し、JIS A 1216に規定される方法に準じて一軸圧縮強度を測定した結果、 $8.33 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ (85 kgf/cm^2)

) の高い値が得られた。

実施例 1 1

5 ポリ塩化ビフェニルに汚染されている土壌 100 g に高炉水碎スラグ
微粉末 100 g 、無水石膏 20 g 、酸化カルシウム 20 g を混合し、遊
星ボールミルで 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料
について、実施例 6 の場合と同じ方法でポリ塩化ビフェニルの分析を実
施した。

なお、前記の土壌に対しては、 110 °C で 2 時間乾燥後、デシケータ
ー内で常温まで冷却する加熱乾燥処理行った。

10 ポリ塩化ビフェニルの濃度は、メカノケミカル処理前の土壌では、 3
400 ppm であり、処理後の混合試料では、 0.8 ppm であった。

さらに、処理後の混合試料に水分含有量が 55 % になるように水を添
加して固化し、 J I S A 1216 に規定される方法に準じて一軸圧縮
強度を測定した結果、 $9.02 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ (92 kgf/cm²)
15) の高い値が得られた。

実施例 1 2

ダイオキシン類に汚染されている土壌 1 kg を、 2 リットルの水中に
投入して 10 分間攪拌し、その後、篩い目の開き幅が 0.1 mm の篩い
目をもつ振動篩にかけて粗粒子部分を分離した。その際、さらに 1 リッ
20 トルの水で粗粒子部分を洗浄した。得られた約 3 リットルの洗浄液をエ
バボレーターを用いて脱水し、固体を取り出し、これをさらに 110
°C で 2 時間乾燥した。この脱水・乾燥物 (乾燥試料) の重量は 97 g で
あつた。

その後、この乾燥試料に酸化カルシウム 100 g を混合し、遊星ボ
25 ルミルで 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた処理後の試料に
ついて、実施例 1 の場合と同じ方法でダイオキシン類の分析を実施した
。なお、分析は、ダイオキシン類に汚染されている土壌、ならびに水で

洗浄した後の土壤（粗粒子部分）および乾燥試料（洗浄に用いた水を脱水乾燥したダイオキシン類を含む微粒子）についても行った。

表 1 1 にダイオキシン類の分析結果を示す。

表 1 1

5	土壤	粗粒子部分	乾燥試料	処理済試料
ダイオキシン濃度 (pg-TEQ/g)	3500	15	32500	12

この実施例によると、水で洗浄した後の土壤（粗粒子部分）のダイオキシン濃度は極めて低く、単に水で洗浄するだけでダイオキシン類は容易に洗い流されることがわかる。

また、メカノケミカル処理後の試料のダイオキシン濃度も低く、しかも、メカノケミカル処理の対象物の量は元の土壤の量の 1 / 10 以下であった。すなわち、元の土壤を直接メカノケミカル処理する場合に比べて、少ない量の酸化カルシウムで処理できることになる。さらに、元の土壤を直接メカノケミカル処理するに際し、この実施例で使用した 200 g を処理単位とする遊星ボールミルを用いたとすると、10 回の処理が必要で、全量の処理には 40 時間を要することとなる。

実施例 1 3

ダイオキシン類に汚染されている土壤 1 kg にトルエン 3 リットルを加え、攪拌槽で約 1 時間抽出を行った後、濾過して土壤を取り除き、取り除いた土壤の内の約 50 g を抽出した液に戻した。その液からエバボレーターで有機溶剤を揮発除去し、得られた残渣を 110 °C で約 2 時間乾燥し、デシケーター内で常温まで冷却した。このとき得られた残渣は約 86 g であった。

その後、この残渣にあらかじめ粉碎しておいた酸化カルシウム 100 g を混合し、遊星ボールミルで 4 時間のメカノケミカル処理を行い、得られた混合試料について、実施例 1 の場合と同じ方法でダイオキシン類

の分析を実施した。なお、分析は、ダイオキシン類に汚染されている土壌および溶媒抽出残渣についても行った。

表 1 2 にダイオキシンの分析結果を示す。

表 1 2

5

	土 壤	抽出残渣	処理後
ダイオキシン濃度 (pg-TEQ/g)	2150	25000	15

この結果から明らかなように、土壌のダイオキシン濃度は上記のメカノケミカル処理により顕著に低下した。

10 また、この実施例では、100 g の酸化カルシウムで1 kg の土壌の処理が可能であった。この土壌を直接メカノケミカル処理する場合は、約1 kg の酸化カルシウムが必要となる。また、その際、この実施例で使用した200 g を処理単位とする遊星ボールミルを用いたとすると、10回の処理が必要で、全量の処理には40時間を要することとなる。

15 実施例 1 4

ポリ塩化ビフェニルに汚染されている土壌1 kg にトルエン3リットルを加え、攪拌槽で約1時間抽出を行った後、濾過して土壌を取り除き、抽出後の液に無水硫酸ナトリウムの粉末を100 g 加えて脱水処理を行った。次いで、脱水剤を濾過して除去し、残った抽出後の液に高炉徐冷スラグ60 g を加えて攪拌した後、その液からエバボレーターで有機溶媒を揮発除去し、残渣を高炉スラグに付着させた状態で取り出した。このとき得られた残渣は約83 g であった。

その後、この残渣に遊星ボールミルで4時間のメカノケミカル処理を施し、得られた混合試料について、実施例6の場合と同じ方法でにより25 ポリ塩化ビフェニルの分析を実施した。なお、分析は、ポリ塩化ビフェニルに汚染されている土壌および溶媒抽出残渣についても行った。

また、高炉徐冷スラグは、あらかじめ予備粉碎処理を行って粒径5 m

m以下にしたものを使用した。

表13にポリ塩化ビフェニルの分析結果を示す。

表 13

	土 壤	抽出残渣	処理後
ポリ塩化ビフェニル濃度 (ppm)	3500	43000	0.9

この結果から明らかなように、土壤のポリ塩化ビフェニル濃度は上記のメカノケミカル処理により顕著に低下した。

また、この実施例では、60gの高炉スラグで1kgの土壤の処理が可能であった。この土壤を直接メカノケミカル処理する場合、この実施例で使用した200gを処理単位とする遊星ボールミルを用いたとすると、10回の処理が必要で、全量の処理には40時間を要することとなる。

産業上の利用可能性

本発明の有害物質の処理方法によれば、焼却灰、集塵飛灰、集塵ダスト、土壤等のダイオキシン類に汚染された物質、あるいはポリ塩化ビフェニルに汚染された土壤やポリ塩化ビフェニルを含有する絶縁油等を処理することができる。その際、被処理物に混合する酸化カルシウムを含有する物質として鉄鋼スラグを用いれば、メカノケミカル反応を促進して処理時間の短縮を図り、処理費用を削減することができる。

さらに、水和固化が可能な無機粉末混合物とすることもでき、土木建材用に有効利用することが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 下記の工程による有害物質に汚染された物質の処理方法。

(1) 被処理物を乾燥する

5 (2) 乾燥後の上記物質に酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方を混合する

(3) 上記の混合物をメカノケミカル処理する

2. 被処理物、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一つをあらかじめ粉碎する請求の範囲1に記載の方法

10 。

3. 酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方を混合する際に、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素のうちの少なくとも一方を含有する物質を混合する請求の範囲1または2に記載の方法。

15 4. 被処理物がダイオキシン類に汚染された物質である請求の範囲1から3のいずれかに記載の方法。

5. 被処理物がポリ塩化ビフェニルに汚染された物質である請求の範囲1から3のいずれかに記載の方法。

6. 酸化カルシウムの混合量が、ダイオキシン類に汚染された物質と、

20 酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方との合計量に対して、CaOに換算して30質量%以上である請求の範囲1から4のいずれかに記載の方法。

7. 酸化カルシウムの混合量が、ポリ塩化ビフェニルから離脱した塩素と反応して塩化カルシウムを生成する酸化カルシウムのモル数の2倍以上である請求の範囲1から3および5のいずれかに記載の方法。

25 8. 乾燥後の水分量が、ダイオキシン類に汚染された物質と、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方と

の合計量に対して、30質量%以下である請求の範囲1から4および6のいずれかに記載の方法。

9. 乾燥後の水分量が、ポリ塩化ビフェニルに汚染された物質と、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方との合計量に対して、10質量%以下である請求の範囲1から3、5および7のいずれかに記載の方法。

10. 乾燥に代えて、被処理物中の有機塩素系有害物を有機溶媒で抽出し、抽出後の液から有機溶媒を揮発除去することにより水分を除去する請求の範囲1から7のいずれかに記載の方法。

10 11. 被処理物が、ダイオキシン類に汚染された物質を水で洗浄して、粗粒部と、水と微粒部からなる洗浄水とに分離し、前記洗浄水から水分を除去して得られた微粒子である請求の範囲1から4、6および8のいずれかに記載の方法。

12. メカノケミカル処理の前、または処理の後、または処理の前後に15水和物を生成する無機粉末を混合する請求の範囲1から11のいずれかに記載の方法。

13. メカノケミカル処理の前、または処理の後、または処理の前後に水和物を生成する無機粉末を混合し、さらに水を加えて混合物を固化する請求の範囲1から11のいずれかに記載の方法。

20 14. 下記の工程によるポリ塩化ビフェニルに汚染された物質の処理方法。

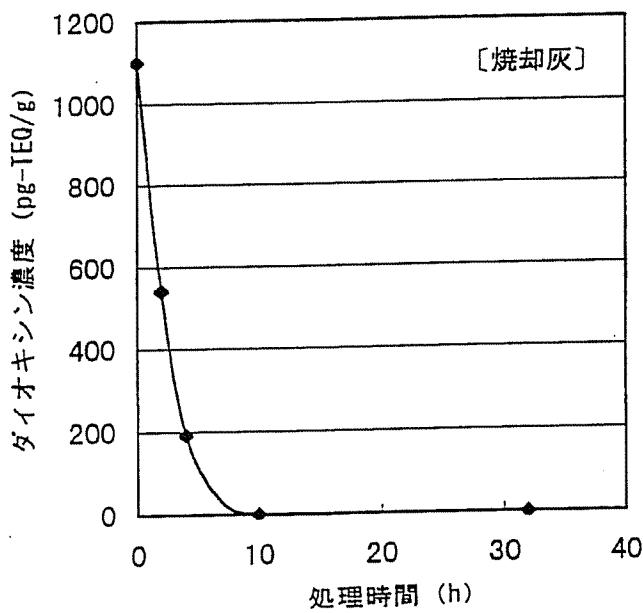
25 (1) ポリ塩化ビフェニルに汚染された物質に、酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少なくとも一方とともに、酸化アルミニウムおよび二酸化珪素のうちの少なくとも一方を含有する物質を混合する

(2) 上記の混合物をメカノケミカル処理する

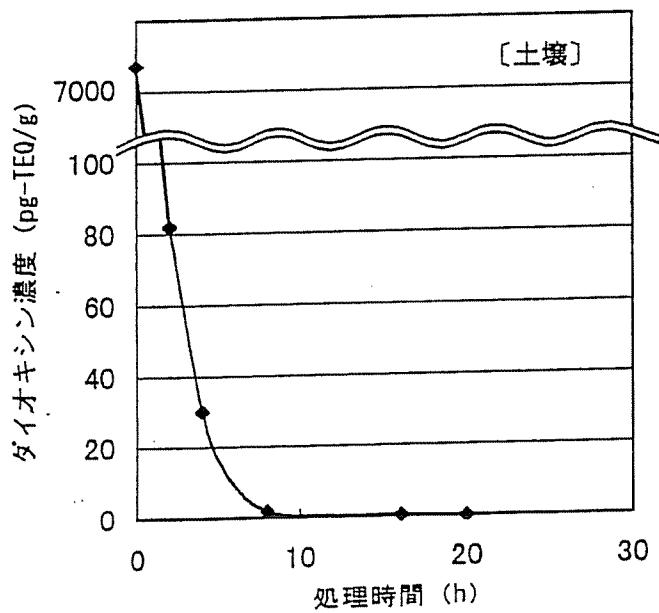
15. 酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを含有する物質のうちの少

なくとも一つをあらかじめ粉碎する請求の範囲 1 4 に記載の方法。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B09B3/00, B09C1/08, A62D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B09B3/00, B09C1/08, A62D3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI (DIALOG) : (B09B3/00+B09C1/00+A62D3/00) * (CALCIUM OXIDE+MECHANOCHEMICAL)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-124463, A (Kyodo Kumiai Sendai Seisou Kousha), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims; specification, Par. Nos. [0005] to [0007] (Family: none)	1~2
Y	US, 5648591, A (University of Western Australia), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims & WO, 94/14503, A1 & EP, 674536, A1 & JP, 8-504665, A	1-15
Y	US, 5296040, A (Ruhrkohle Oel und Gas GmbH), 22 March, 1994 (22.03.94), Claims; specification, Column 3, line 65 to Column 4, line 8; Column 5, line 10 to Column 6, line 26 & DE, 4106281, A & EP, 554467, A2 & JP, 5-131038, A	1-10, 12-13
Y	JP, 11-197495, A (Canon Inc.), 27 July, 1999 (27.07.99), Claims; specification, Par. No. [0025] (Family: none)	11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 October, 2000 (31.10.00)Date of mailing of the international search report
07 November, 2000 (07.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05236

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-296228, A (TAISEI CORPORATION), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims (Family: none)	12-13
A	JP, 5-168727, A (Katayama Chem. Works Co., Ltd.), 02 July, 1993 (02.07.93), Claims; specification, Par. No. [0011] (Family: none)	1-15
PX	JP, 2000-70401, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), Claims; specification, Par. Nos. [0001], [0013] to [0020], [0023] (Family: none)	1-7,14-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl' B09B3/00, B09C1/08, A62D3/00

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl' B09B3/00, B09C1/08, A62D3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
日本国公開実用新案公報 1971-1997
日本国登録実用新案公報 1994-1997
日本国実用新案掲載公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI (DIALOG) : (B09B3/00+B09C1/00+A62D3/00)*(CALCIUM OXIDE+MECHANOCHEMICAL)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 11-124463, A (協同組合仙台清掃公社), 11. 5月. 1999 (11. 05. 99), 特許請求の範囲, 明 細書段落0005~0007 (ファミリーなし)	1~2
Y	U S, 5648591, A (University of Western Australia), 15. 7月. 1997 (15. 07. 97), 請求の範囲 & WO, 94/14503, A1 & E P, 674536, A1 & J P, 8-504665, A	1~15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 31. 10. 00	国際調査報告の発送日 07.11.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 杉江 渉 電話番号 03-3581-1101 内線 3422 4D 9441

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5296040, A (Ruhrkohle Oel und Gas GmbH) 22. 3月. 1994 (22. 03. 94), 請求の範囲, 明細書 第3欄第65行～第4欄第8行、第5欄第10行～第6欄第26行 &DE, 4106281, A &EP, 554467, A2 &JP, 5-131038, A	1-10, 12-13
Y	JP, 11-197495, A (キャノン株式会社) 27. 7月. 1999 (27. 07. 99), 特許請求の範囲, 明細書段落0025 (ファミリーなし)	11
Y	JP, 10-296228, A (大成建設株式会社) 10. 11月. 1998 (10. 11. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-13
A	JP, 5-168727, A (株式会社片山化学工業研究所) 02. 7月. 1993 (02. 07. 93), 特許請求の範囲, 明細書段落0011 (ファミリーなし)	1-15
PX	JP, 2000-70401, A (住友金属工業株式会社) 07. 3月. 2000 (07. 03. 00), 特許請求の範囲, 明細書段落0001, 0013～0020, 0023 (ファミリーなし)	1-7, 14 -15